This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BÖRDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

DERWENT-ACC-NO: 1983-737536

DERWENT-WEEK: 198333

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photomask for LSI prodn. - uses glass supporting base on which metal

layer, such as chromium, is formed. NoAbstract

PATENT-ASSIGNEE: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD[KONS]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0209812 (December 28, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE

LANGUAGE PAGES MAIN-IPC

N/A

JP 58114037 A July 7, 1983

N/A 003

INT-CL (IPC): C03C017/09; C03C021/00; G03F001/00; H01L021/30

ABSTRACTED-PUB-NO: EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS:

PHOTOMASK LSI PRODUCE GLASS SUPPORT BASE METAL LAYER CHROMIUM FORMING

NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: G06 L03 P84 U11

CPI-CODES: G06-D06; G06-E02; L03-D03B;

01/12/2003, EAST Version: 1.03.0002

CLIPPEDIMAGE= JP358114037A

PAT-NO: JP358114037A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58114037 A

TITLE: BLANK MATERIAL FOR PHOTOMASK

PUBN-DATE: July 7, 1983

INVENTOR-INFORMATION: NAME MASUMOTO, KUNIO ONO, SAKAE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD N/A

APPL-NO: JP56209812

APPL-DATE: December 28, 1981

INT-CL (IPC): G03F001/00;C03C017/09;C03C021/00;H01L021/30

US-CL-CURRENT: 430/5

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a glass support which is free from change in flatness even if the substrate is subjected to a chemical tempering treatment by cooling a glass substrate precisely slowly thereby making residual strain slight.

CONSTITUTION: A glass plate is cooled precisely slowly by taking at least 2hr from the slow cooling point thereof down to the strain point to make the residual strain at the center in the thickness of the glass plate / ≤5mμ/cm; thereafter, the surface is polished to a flat surface and is tempered by an ion exchange treatment. Since the strain is decreased slight by the precision slow cooling, flatness is not degraded even if the glass plate is subjected to the ion exchange treatment, and the glass substrate having good quality is obtained. If a blank material for photomasks is manufactured by forming a thin film of metals, metallic oxides, metallic nitride or dyes thereon by sputtering, vacuum vapor deposition and other methods, the mechanical damage of the support glass by contact exposure, etc. is drastically

01/12/2003, EAST Version: 1.03.0002

reduced.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭58—114037

௵Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	❸公開 昭和58年(1983)7月7日
G 03 F 1/00		7447—2H	
C 03 C 17/09		8017—4G	発明の数 1
21/00	101	8017—4G	審査請求 未請求
H 01 L 21/30		7131—5 F	
			(全 7 頁)

匈フオトマスク素材

②特 願 昭56-209812

郊出 願 昭56(1981)12月28日

⑩発 明 者 增本邦男

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

70発 明 者 小野栄

日野市さくら町1番地小西六写 真工業株式会社内

⑪出 願 人 小西六写真工業株式会社

、東京都新宿区西新宿1丁目26番

2号

⑩代 理 人 弁理士 坂口信昭 外1名

明 相 🝵

1、発明の名称

フォトマスク繁材

- 2、特許請求の範囲
- (/) ガラスをその徐冷点から登点までの間を少なくとも2時間かけて精密徐冷をし、前記ガラスの厚さ中央の残留量を5mm/cm以下にした後、イオン交換処理したガラス支持体上に、スパッタリング法又は真空蒸着法によって、クロム、タングステン、酸化クロム、窒化クロム、酸化鉄、酸化ケイ素などの金属、金属酸化物又は金属留化物から成る少なくとも1属の金属層を設けたことを特徴とするフォトマスク素材。
- (2) 船記ガラス支持体上に設けられた金属層が、クロム膜の進光層である特許請求の範囲第1項記載のフォトマスク素材。
- (3) 前記ガラス支持体上に設けられた金属層が、クロム膜の逃光層やよび認識光層上に設けられた酸化クロム膜の反射防止層である 特許調求の範囲第1項記載のフォトマスク裏材。

- (4) 前記ガラス支持体上に設けられた金属層が、クロム膜の進光層、該選光層上に設けられた透明性 導電層および該透明性導電層上に設けられた酸化 クロム膜又は弦化クロム膜の反射防止層である特 許請求の範囲第1項記載のフォトマスク索材。
- 3、発明の詳細な説明

本発明は半導体與積回路及び高管度集積回路の 製造工程で用いるフォトマスクに関し、特に支持 体のガラス基板を精密徐冷した後、化学強化処理 したガラス支持体に企属及び金属酸化物を積磨し たフォトマスク案材に関する。

従来、IC及びLSIの回路回像形成の為、写真製版に用いられるフォトマスク繁材(ハードブレート)は、繁材ガラスを砂がけ、平面出し研磨してから洗浄し、スパッタリングあるいは真空蒸析法によってクロム、酸化クロムなどの金属及び金属化合物を相磨し、該層上にレジスト膜を強設した後、可視紫外光、減紫外光、電子練ピーム、X級の服射で、コンタクトブリント、ステップアンドリピーター、プロジェクション、プロキンミティ

法により観光して、所留パターンを前むハードブレート面に焼付、転写してフォトレジストを現象し、続いて金属膜を含刻するエッチング液で扱ハードブレート面に所望パターンを形成してマスターマスクを製造している。

該マスターマスクを使って、複製する場合は、フォトレジストを強設したハードブレートあるいは被蚊子のリップマン乳剤を用いたエマルジョンプレートに、前記と同様の処理を行って、所選パターンの焼け、転写されたコピーマスクを作る。かかるフォトマスク繋材(ハードプレート)を用いて、シリコンウエハーに前記と同様にフォトレジストを強設し軽光、凝像、エッチング処理を行ってマスターマスクの個像をシリコンウエハーに転写複製する。

前記工程で作られるハードブレートは露光、転写時の位置合わせ精度及び関係寸法の転写精度は非常に厳しく、± 0.1 /μ. 以下でなければ使用できないのが異状であり、その精度を維持するためには、その品質規格としてハードブレート自身の平

該プレート表面に傷、クラック、ピット等の欠陥 を発生させることになる。また、1 ケのクラック からさらにガラスチップが発生して、これが、 数 ハードプレート表面にさらに損傷を与えて次から 次へと欠陥が発生するという欠点があった。

このような欠陥を持ったプレートを使って、コンマスク用のコピーブレートあるいはシリコンウェハーに断像転写を行うと傷、クラック、ピッウェハーに断像転写を行うと傷、クラック、ピットの形状がそのまま転写され、転写されたパターンがの一部が欠ける虫喰い、パターンとパターンの間を結合するブリックはなるブラック・スポットが発生し、最終的転写像となるIC、LSIの歩船りを大きく減少させてしまうという不都合があった。

かかる欠陥の発生を排除するために、繋材ガラス 表面の組成を変えて強化させる方法として、化学節化法即5イオン交換処理がある。

しかしながら、従来処理方法によって作製され

面性はオーパーオールで 5ヵ 以下、さらに厳しくは、3ヵ 以下が要求される。

また、転写される 画像の 線巾 も 1 ~ 3 Å 、 さらに 将来においてはサブミクロンパターンが 要求されている。この 数細パターンを 再現するには、 ハードブレートの 欠陥は 自無に 近い グレードが 要求されている。

た板ガラスを用いてガラス蒸板を得、単に前記イオン交換処理によって調整した強化ガラスの支持体とする場合、折角平面出し研磨を行って高平面度のプレートを作ったものでも、前記イオン交換処理工程中にガラス基板は平面度変形を生じ、本来要求すべき平坦度は得られず、その歩留りは10~30%となり、生産性、経済性の観点からも適切ではなかった。

前記ガラス 基板として 歩留り の 悪化は、 使用 雲 材である 板ガラスの 量に ある。 板ガラスの 製造工程で 溶験 状態 から 板ガラスに 成形した 後、 徐冷、 冷却して ゆく 冷却工程で生じる ガラス 製面 と 内部との 冷却速度 墓によって 発生する 応力による 皇が 最大の 仮因であることが 知られている。

この量については、応力分布の不均一さを緩和 する方法として一般に加熱炉中で所留時間処理し、 応力分布を均等、均質ならしめて後、室間へ冷却 して毫を低下させている。

しかしながら、従来の冷却法で得られた通常の 板ガラスでは、通常10~50mp/cm程度の企が 残留しており本発明で必要とされる 5 mg/cm以下の残留を値としようとすると、徐冷時間が極めて 長くなり生産効率上間額が生する。

本発明者等は飲意研究した結果、強密量を修 少とする冷却方法を採用することによって、高品質なガラス基板を生産性良く得られることを確認した。

本発明の目的は、かかる欠略の発生もなく、化学強化処理によっても平面性変化のないガラス支持体に金属及び金属酸化物、金属窒化物等の障膜層を提帰し、終層上に感光性樹脂膜層を設けた後において、密着質光を行う時あるいはプレートの取扱時にも機械的損傷を与えないフォトマスク素材を提供することにある。

かかる目的は、ガラスをその徐冷点から登点までの間を少なくとも2時間かけて特密徐冷をし、前記ガラスの厚さ中央の残留を5 mp/cm以下にした後、イオン交換処理したガラス支持体上に、スパッタリング法又は其空緊着法によって、クロム、タングステン、酸化クロム、酸化クロム、酸

は、10mm/cm~50mm/cmと大きな値を示すものであるが、本発明の特密徐冷法では、徐冷点からを点(ASTM,C336-71,JIS R3103 において、徐冷型をする温度の目安として、徐冷点、産点が規定されている。)までの間を少なくとも2時間かけて、好ましくは20時間~64時間程度の時間をかけて、徐々に温度切配をつけながら特密に徐冷、冷却してゆくもので、厚み方向中央部分の残留を5mm/cm以下、好ましくは2.5mm/cm以下、好ましくは2.5mm/cm以下、かましくは2.5mm/cm以下、がましくは2.5mm/cm以下、がある。前記特密徐冷により板ガラス断面厚さの中央部の残留応力は、制定限界値に近ずく程値少なものなる。

本発明に用いるガラスは、ソーダ、石灰、シリカを主とした通常板ガラスをはじめAliO₃、TiO₄、Pb、Cr、BaTiO₃、NgO、K₂O等の組成要素を含有するガラス及びV₁O₅、P₅O₇、CoO、Se、Na₄O - B₄O₅ - TiO₅、PbS 等の組成要素を含有する半導体ガラスのを包含する。

本発明における強留量測定方法は、試料の両断

化鉄、酸化ケイ素などの金属、金属酸化物又は金属銀化物から成る少なくとも 1 属の金属層を設けたことを特徴とするフォトマスク袋材によって達成される。

好ましい一実施即様に従えば、前記ガラス支持体上に設けられた金属層がクロム膜の逸光層であるフォトマスク繋材であり、他の好ましい一実施制機に従えば、前記ガラス支持体上に設けられた金属層がクロム膜の逸光層および該處光層上に設けられた酸化クロム膜の反射防止層であるフォトマスク素材である。また他の好ましい一実施機に従えば、前記ガラス支持体上に設けられた金属層がクロム膜の逸光層、該場光層上に設けられた酸化クロム膜又は強化クロム膜の反射防止層であるフォトマスク繁材である。

通常の板ガラスを得るフロート法、コルバーン 法、縦引法においては、成形後、あるいは熱加工 後の츀温への冷却が速やかであるため板ガラスの 断面厚さの中央部分の物理強化法に基ずく残留量

面を研磨して、試料に偏光をあてて、その透透光をアナライザーで観察する光学的測定法に基ずく、ポラリメータで呼味方向に 夏を測定する。特密徐冷を行い、断面方向の夏を優少としたガラス板を用いると次工程のイオン交換処理を行っても、その平理度の悪化がみられず、良好な高品質のガラス系板が得られる。ここに平理度とは、サクラ・ス系板が得られる。ここに平理度とは、サクラ・ス系板が得られる。ここに平理度とは、サクラ・ス系板が得られる。ここに平理度とは、サクラ・ス系板が得られる。ここに平理度とは、サクラ・ス系板の両面も方の平地度の最高値を側定する。

本発明においては、物密染冷の後であってイオン交換処理の前に、ガラスを研磨して平坦とすることが選ましい。かかる研磨は、従来用いられる平板研磨機もしくは、回転研防機を用いて行えばよく、例えば、砂掛けは、10μ~12μ程度の粒度の小さな砂粒を用い、次に砂掛け、精研削され、破細な姿面となった板ガラスの安面、裏面にガラス研磨剤の水分散液を供給しながら数時間平均に研磨されるよう機械研磨を行えばよい。なお、ガ

特開昭58-114037(4)

ラス研修剤としては、カーボランダム、長石粉、CeO1、 2rO1等の微小 AB21が用いられる。かかるガラス研磨はCeO1合後ボリウレタンパット等のポリッシャを用いて研磨され、研磨工程中で平均度を測定しながら、研磨を継続して行き、鏡面状態を得るものである。そして、平均度が所留の値の範囲に入った後は、ガラス研磨剤を選択し直し、再度研磨を続けて、特度のある平均度を得る様にする。

イオン交換処理とは、ガラス裏面の組成を変え ることによりガラスの機械的強度及び硬度を増大 させたり、裏面性質を向上させたりするもので、、 アルカリ塩(例えば硫酸塩、角酸塩)の加熱ガラス 物体に量布して、1時間以上40数時間加熱の することにより行なわれる素材ガラスの裏強化 処理方法である。前配化学強化処理は、ガラス装 のイオン交換処理であって、高温型イオン 交換は転移區度以上の高温でイオン交換を行い、 これによりガラス製面の組成構造を変化させてガラス製面に熱影張係数の小さい層を形成するものである。高温型イオン交換の代表的な方法は、NaxのまたはK、Oを含有するガラスを転移温度以上軟化点以下の温度域でLi溶融塩と接触させ、Na*あるいはK*(ガラス) コLi*(俗融塩) 塑換をおこさせる。この質、発生する応力(引張応力)はガラスが転移温度以上にあるため緩和され、全のない状態になるが、これを変温まで冷却したとき、設面層のにガラスと内部のNa(あるいはK)ガラスとの影温係数の遵により、表面に圧縮、内部に引張りの応力が残留することで強化することができる。

また、ガラス中にAlaO、TiOaが同時に含有されておれば、イオン交換中に熱態張係数の非常に小さい P-spodumene (LiaO・AlaOa・4SiOa) 結晶を生成し、冷却後のガラズ表面に非常に強い圧縮応力を発生させることで強化処理するものである。

低温型イオン交換の基本的な方法は、転移温度 をこれない温度域でガラスをそのガラス中に含ま

れるアルカリより大きいイオン半径を育するアルカリの容敵塩と接触させることにより、たとえば
Li*(ガラス) == Na*(溶験塩) 、Na*(ガラス) == K*
(溶験塩) 屋換をおこさしめる。この際、アルカリイオンの占有容積の差によりガラス要面層に圧縮応力が発生し、これが冷却後のガラス要面層に頻留することで強化することができる。

本発明の前記物密、徐冷を行い、断節方向の産を測定限界値に近ずける程度にまで値少としたガラス板を用いて、次工程の前記イオン交換処理を行うと、該処理の前後で前記ガラス板の平準度の悪化はみられず、厳しい規格の品質を育する本発明のフォトマスク素材となるガラス基板を極めて高効率で、生産性良く、製造することができる。

かかるガラス基板には、これにスパッタリング、 真空素養法等によって金属、金属酸化物又は金属 歯化物もしくは染料等の薄膜を、ガラス基板上に 形成することでフォトマスク繋材とすることがで きる。スパッタリングは、荷電イオンの射突で固 体原子の結合を断ち、飛散させるもので、高融点、 低蒸気圧の物性、例えばタングステン等の薄膜を 密易につくることができ、また、其空無道法は高 真空中で金属等を加熱し、金属原子を蒸発揺散さ せガラス悪板等の対象物要面に金属等の薄膜を形成させるもので、クロム、タングステン、酸化クロム、酸化ケイ素などの金 属、金属酸化物又は金属酸化物等の金属薄層を容 易につくれるものである。

持開昭58-114037(5)

進光性のある前記クロム 脊護層と透明導信性膜層と組合せることで得られるフォトマスク繋材では、ガラス蒸板を加熱する際、ガラスのアルカリ性成分が安面に析出しても 該膜層が 吸収層 として働き、アルカリ 拡散によるピンホールの発生と増加を極力低減させることから、高品質のフォトマスク繋材が得られる。

本発明のフォトマスク繁材は、具備された性的に基ずいて種々に適用される。即ち、単層又は多層重量した前記薄膜層の層上に更に 0.3 ~ 2/1 程度の感光性樹脂膜を強散して、所選パターンの像という。 (フォトレジスト)を現像し、エッチング処理で薄膜を食刻する等の工程処理に供せられて、IC用フォトマスク又はエンコーダ用目盛板として用いられるものである。もしくはE.L.パネル、ブラズマ爆優パネル等ディスプレイ・ディパイス部材又は作製用部材として用いるものである。

本発明のフォトマスク素材によれば、支持体が

スパッタリング法によりクロムと酸化クロムによ る二弦構造で、その積層膜厚を1200Å とした ハードブレートを作製した。その結果は下記第1 **袋に示す通りである。即ち、化学強化する前にク** ロムと酸化クロムを積層して平面性を測定し、続 いてクロムと酸化クロムを創棄して、化学強化処 理した後、上記と同様にクロムと酸化クロムを積 磨して再び平面性を御定した結果である。即ち、 従来方法では平坦度差分|Ax|=4.9±1.6g であ ったものが、本発明の方法によれば(a xi = 0.6 士 0.3月 となり、平面佐変化は大中に改良されてい る。尚、本発明の方法でも14×1が0.6月で本発明 でいる値の 5 男よりも大であるのはクロムと酸化 クロム族の積層により、膜の引張応力が作用して 平越度が若干変化しているものであり、ガラスの 強化処理による平坦度変化には依存していない。

ラスの密磐電光による損傷が極めて軽較となり、 繰り返し使用によっても、フォトマスク繋材の寿 命が延長し、高品質の微細関像再思が連続して行 えるうえに、機械的損傷が酸減するため、本発明 のフォトマスク繋材を用いた半導体回路及び電子 部品用部材等の歩留りが大中に向上することとな

以下、実施例により説明するが、本発明に係る フォトマスク素材は、該実施例に限定されるもの ではない。

「災魔例-1」

厚さ3mmのSiOa - NaaO - AlaOa - CaO - MgOからなるフロートガラスを 5 インチ × 5 インチ に 切断した 後、徐冷点 5 40°C から 2 点 440°C まで 6 4 時間かけて特密 徐冷したガラスに、上下面とも 砂掛け研磨し、平面出し、中間研磨、仕上研磨した、 5 インチ × 5 インチ × 2.3 mmt の ガラス 基板を4 6.0°C で 1 6 時間の条件で 硝酸カリ 容 取塩を用いる 低温イオン交換 法による 化学強 化処理した ガラス 基板 (残留 2 は 第 1 図に 示す)を 洗浄して、

以下汆白

第 1 投

	花 来 方 法		· 本	発 明 の 方 法	
蛟化前の槽磨膜 の平坦度 (μ)	強化後の機関額 の平理度 (μ)	平理度整分 (µ)	強化前の積層膜 の平均度 (μ)	強化をの積階膜 の平穏度 (ju)	平是废罄分 (Д)
4	7	+ 3	4.0	4 .5	+ 0.5
5	9	+ 4	6.0	7.0	+ 1.0
6	9	+ 3	3.0	3.0	0
4	1 0	+ 6	2.5	3.0	+ 0.5
7	2	- 5	3.0	3,5	+ 0.5
5	1 1	+ 6	4.5	5.5	+ 1.0
4	1 2	+ 8	2.0	2.5	+ 0.5
3	7	+ 4	3.0	3.5	+ 0.5
4.7 ± 1.2	8.4 ± 2.9	4.9 ± 1.6	3.5 ± 1.2	4.0 ± 1.4	0.6 ± 0.3

*注1;14×1(1)力值《示す

「英題例-2」

実 照 例 1 と 同様の処理で作製した ガラス 支持体にクロムと酸化クロム 膜を検験した フォトマスク 繋 材を用いて、 化学強化処理したブレートと 処理していない ブレートを用いて、 各々のブレートにフォトレジスト A2 - 1350 (シブレー社)を 0.5 μに 散設し、 この各々のブレートにマスターマスクを密轄 2 光して焼付け、マスターマスクを作製した。 この各々のコピーマスクをContact Printer

(ORIEL社) に吸収させ、化学強化処理をしていないガラスと密着観光、Contact回数を200回まで行った。そして、測定回数のContact後、本発明のプレートと従来方法のプレートの要面を200倍反射顕微鏡で観察し、ガラス基板に発生した傷、クラック、ピッチの機械的損傷度を比較した。その結果は第2図に示す通りで、本発明の化学強化処理したプレートの損傷は非常に軽額であった。四ち、本発明のガラス基板の設面強度が変使用プレートで耐久性を有することが確認され

t.

「寒瓶例-3」

実際例2と同様に作製した化学憩化処理していないガラス基板によるコピーマスクと化学強化処理技のガラス基板によるコピーマスクを、各々室内に放置して設面を基本で汚した後、同様に処理していないガラスとContact を行った。

この結果を第3図に示す。従来方法で作製したコピーマスクはContact回数に比例して損傷が増大しているが、本発明の方法で作製したコピーマスクの損傷は非常に軽数であった。即ち、本発明のフォトマスク繁材によるコピーマスクにおいては、その姿面強度が実使用で耐久性を育することが確認された。

「寒斑例一4」

実際例1 ど同様の処理で化学強化処理した ガラスと、化学強化処理をしなかった ガラスを用いて 0.3 r のサフアイヤ 針の上に、 お言をかけて、 ガラス吸面に傷がつく負荷荷蔵をスクラッチテスターを用いて、闘べた。

第2波

	等発生の荷型量
化学強化処理しないガラス	200 ~ 300 g
化学強化処理済ガラス	500 ~ 700 g

第2 設から明らかなように、化学強化処理した 方が、傷がつきにくいことが判明した。即ち、本 発明の糠密徐冷したガラス基板のイオン交換法に よる化学強化処理の効果が実測された。

「実成例~5」

実施例3と同様に処理した、下記の積層プレー トをContact Print を連続 5 0回行った時の装面 に発生したクラック、傷、ピットの発生は以下の 通りである。

at 3 se

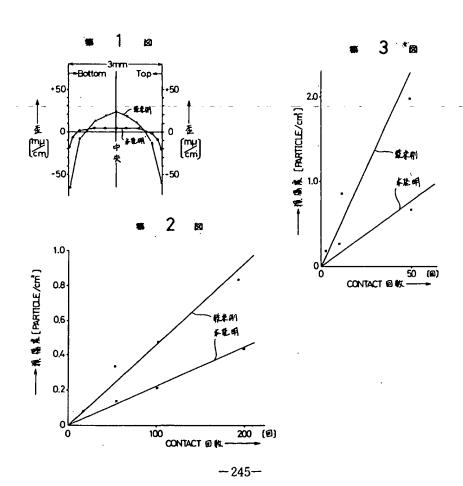
202					
横層模	未処理ガラス (個/cri)	処理 ガラス (個 / csf)			
透明導電性級付 クロム、酸化クロム膜	1 3 ± 0.7	0.4 ± 0.2			
敏化ケイ索袋膜付 .クロム、酸化クロム膜	1.7 ± 0.9	0.5 ± 0.3			

本籍明の多層武景金鷹彝族蘭を有するウォトマ スク繋材が実使用で耐久性を有することが確認さ れた。即ち、本竜明の多層服骨金属群膜層は、異 物付着等によるピンホールの発生を大中に低颌さ せていることが確認された。

4、図面の簡単な説明

第1四はガラス板の厚さ方向の残留 &を示す。 第2図はガラス高板の機械的損傷度を示す。 そ して、第3図はコピーマスクの機械的損傷度を示 すグラフである。

小西穴写真工葉株式会社



01/12/2003, EAST Version: 1.03.0002